

计算机模拟铜原子簇的稳定构型和能量性质

谭 凯 林梦海* 王南钦 张乾二

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 用密度泛函(DFT)方法研究了铜原子簇 Cu_n ($n = 2, 3, 4, 6$) 的稳定几何构型和电子结构. 通过拟合从头算势能面构造铜原子簇势能函数的双体、三体及四体项, 并利用该函数和全局优化“Basin - Hopping”算法得到较大铜原子簇 ($n = 13 \sim 56$) 能量极小的结构, 计算结果与实验及其它计算结果相一致.

关键词 铜原子簇, 密度泛函方法, 势能函数, 全局优化

Copper Cluster Structural Stability and Energetic ——Calculations and Simulations

TAN, Kai LIN, Meng-Hai* WANG, Nan-Qin ZHANG, Qian-Er

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Equilibrium geometries and electronic properties of Cu_n ($n = 2, 3, 4, 6$) clusters are determined via DFT calculations. We construct potential function with parameters fitted to *ab initio* potential energy surfaces, and use a global minima “basin-hopping” algorithm to obtain minimum-energy structures of Cu clusters for $n = 13 \sim 56$. The results are in good agreement with experiments and other calculations.

Keywords Cu cluster, DFT, potential energy function, global optimization

不久前,中国科学院金属研究所卢柯博士领导的研究小组,在世界上首次将纳米金属铜在室温下延伸 50 多倍,显示出奇异的超塑延展性,此前仅用计算机模拟等技术预测其可能性. 纳米团簇的优异性能引起人们的广泛关注,引发了大量理论计算与实验研究. 在研究中,人们发现纳米材料介于宏观与微观之间,既不能用传统的经典力学研究,又因数量达几百个原子难以用纯量子力学方法研究,而两者有机结合起来,是一种行之有效的方法.

我们选择贵金属 Cu_n 簇为研究对象,它的外层 d 电子全占据,并有一个 s 电子,所以具有与碱金属类似的壳层结构. 但 s 层与 d 层的杂化效应又会影响它的电子性质和几何结构. 这方面的实验^[3~6]和理论计算^[1,2]均有报道. 以往传统的经典动力学、蒙

特卡罗计算机模拟方法研究团簇时多采用经验、半经验的势能函数,如 Sutton-Chen 势、MM 势^[7~11],但要用其得到精确的几何构型和电子态则难以胜任. 另外密度函数方法和分子动力学结合的 Car-Parrinello 方法^[12,13]较好地对小团簇作出了结构与电子性质的研究,但同样受到计算量的限制.

在应用有效势模型计算团簇的基态构型时还有一个难以克服的问题,即团簇在相空间中的全局优化问题. 从亚稳态到基态的优化过程中,团簇往往会陷入一些能量较低的局域极小(亚稳态),而使团簇跳出局域极小的几率变得非常小,于是团簇的全局极小很难达到. Wales 等^[14]提出“Basin-Hopping”算法,提供了一种全局优化的方案,可得到势能面上的能量极小点,广泛为团簇科学、生物及材料研究采

* E-mail: linmh@xmu.edu.cn

Received April 23, 2001; revised August 21, 2001; accepted September 18, 2001.

国家自然科学基金(Nos. 29892166, 29803006, 29983001)资助项目.

用,取得了极大的进展.本文应用上文介绍方法获得的 Cu 的势能函数,经过全局优化计算模拟得到铜团簇 Cu_n ($n = 13 \sim 56$) 的基态能量和稳定构型.

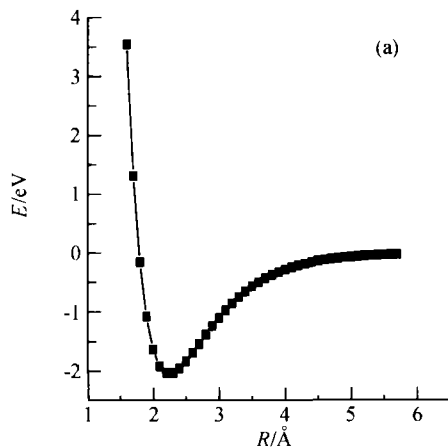
1 势能函数

在绝热近似下,多体相互作用势能表示为:

$$V_{\text{ABC}\cdots\text{N}} = \sum V_{\text{A}} + \sum V_{\text{AB}}(R_{\text{AB}}) + \sum V_{\text{ABC}}(R_{\text{AB}}, R_{\text{BC}}, R_{\text{AC}}) + \cdots \sum V_{\text{ABC}\cdots\text{N}}$$

式中 V_{A} 项是原子处于离解极限状态的能量,通常取原子处于基态的能量为零点.

V_{AB} 是双体项,它仅是 A, B 原子核间距的函数. V_{ABC} 是三体项,由 A, B, C 三个原子核间独立变量来描述,当 ABC 体系中的任一原子处于无穷远时为零.最后一项是 n 体项,它是 $3N - 6$ 个独立坐标的函数.



我们用从头算计算了 Cu_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) 系列簇,先确定其低次项势能函数,用该势能函数,通过全局优化得到稳定构型,再与从头算结果比较,然后选择高次项拟合,从而得到铜的势能函数.利用该势能函数可预测更大簇的几何结构和能量性质.

1.1 双体项

利用 Gaussian 98^[16] 的 B3LYP 密度泛函方法对小 Cu 簇进行计算,计算采用了全电子的 6-31G* 基组和 Hay-Wadt 赝势基组 LanL2DZ(冻结 10 个内层电子).计算结果显示,采用含相对论校正的赝势基组求得的基态解离能 D_e , 键长和振动频率与实验值^[17]吻合.我们采用三参数 Morse 函数作为双体项.

$$V_{\text{AB}} = D_e \{ \exp(-2a\rho) - 2\exp(-a\rho) \}$$

式中 D_e 是解离能, a 是 Morse 参量, $\rho = r - r_0$, r_0 是平衡距离.

拟合其势能曲线,获得参数 D_e , a , r_0 , 分别为 2.042, 1.512, 2.246, 见图 1.

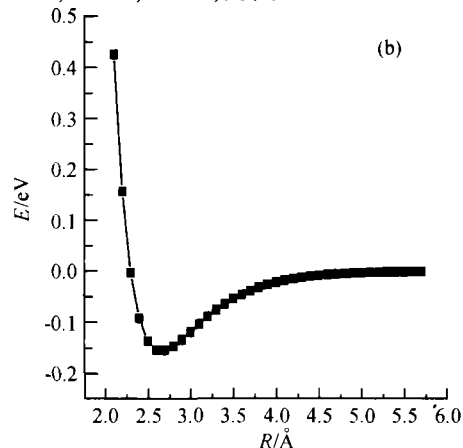


图 1 Cu_2 基态(a)与三重激发态(b)拟合 Morse 势能曲线

Figure 1 Potential energy curve fitting by Cu_2 ground and excited state

表 1 Cu_2 的键长,解离能和频率

Table 1 Summary of bond length, energy and frequencies of Cu_2

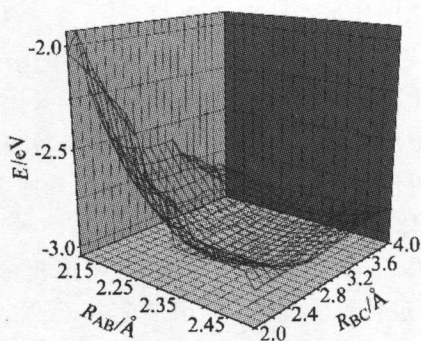
电子态	$X^1 \sum_g^+$			$a^3 \sum_u^+$		
	Expt.	Hay-wadt	6-31G*	Expt.	Hay-wadt	6-31G*
平衡键长 $r_0/\text{\AA}$	2.220	2.246	2.024	2.48	2.65	2.311
解离能 D_e/eV	2.0	2.04	2.24		0.16	0.84
振动频率 ω_e/cm^{-1}		264.5	256.2		97.4	

1.2 三体项

Cu_3 团簇从计算可获得四种稳定结构:线型、正三角形型、V 型(顶角分别为 73.7° 和 54.5°).基态构型为 V 形(顶角等于 73.7°)比另一 V 型能量低 0.02 eV,比等边三角形型低 0.08 eV,这是由于 Cu_3 体系在

Jahn-Teller 效应作用下,双重简并的 $2E'$ 分裂为 2A_1 和 2B_2 态.图 2 为 Cu_3 基态的势能面.

我们用 Cu_3 的基态势能面拟合三体项.

图2 Cu₃的基态势能面Figure 2 The ground state potential energy surface of Cu₃

$$V = \sum_{i < j < k}^n [A_3 \exp(-\gamma_3 \sum_{i < j} (r_{ij} - r_0))] \times [1 + \beta(r_{ij}r_{ik} + r_{kj}r_{ij} + r_{kj}r_{ik})] + C_9 \frac{D_3(r_{ij})D_3(r_{ik})D_3(r_{kj})}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{kj}^3} \times 27 \cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k$$

后一项即为 Truhlar 提出考虑 Jahn-Teller 效应的校正项, θ_i 是三原子间夹角, 阻尼函数

$$\begin{cases} D_n(r_{ij}) = \exp\left[-\mu_n\left(\beta_n \frac{r_0}{r_{ij}} - 1\right)^2\right] & r_{ij} \leq \beta_n r_0 \\ D_n(r_{ij}) = 1 & r_{ij} > \beta_n r_0 \end{cases}$$

参数 A_3 (eV) = 1.206, γ^3 (\AA^{-1}) = 0.716, $r_0 = 2.246$ \AA , $\beta = 0.1563$, $C_9 = 44.728$ (a. u. \AA^9), $\mu_3 = 1.788$, $\beta_3 = 1.529$.

根据得到的双体势、三体势, 全局优化了 Cu_n ($n = 4, 5, 6$) 三种原子团簇构型, 并与从头计算结果相比较: 从头算优化 Cu₄ 簇可得到线形、菱形、正方形等结构, 其中菱形为基态. Cu₅ 簇可得到梯形、三角双锥、带心长方形、四角锥等构型, 以梯形能量最低. Cu₆ 簇可得到平面三角网、六边形、三棱柱等构型, 平面三角网能量最低.

用势函数进行全局优化得到 Cu₄, Cu₅ 团簇最低能量构型与从头算结果相符, 而 Cu₆ 簇的最稳定构型为八面体结构, 与从头算优化的结果相差太远 (见表 2). 这说明原子较少、配位数也较低时, 双体势、三体势已能较好反映原子团簇间的相互作用, 当原子团簇增大时, 配位数增加, 必须考虑四体势以上的相互作用.

表 2 Cu_n ($n = 4, 5, 6$) 不同结构异构体能量Table 2 The energy for neutral isomers Cu_n ($n = 4, 5, 6$)

n	Geometry	State	$(\Delta E_0/n)/\text{eV}$	$(E_b/n)/\text{eV}$	
				<i>ab initio</i>	many-body
4	菱形 rhombus, D_{2h}	1A_g	0.000	1.305	1.312
	平面四边形 quadrangle, C_{2v}	1A_1	0.001		
	线形 linear, $D_{\infty h}$	$^1\sum_g^+$	0.350		
	正方形 square, D_{4h}	$^3A_{1g}$	0.600		
	长方形 rectangle, D_{2h}	$^3B_{3g}$	0.610		
5	梯形 trapezium, C_{2v}	2A_1	0.000	1.411	1.453
	锥形 pyramidal, C_{2v}	2B_1	0.400		
	带心长方形 planar, C_{2v}	2B_2	0.520		
	三角双锥 tri-bipyramid, D_{3h}	$^4A''_2$	0.940		
	四方锥 quadipyramid, C_{4v}	4A_1	0.970		
6	平面三角形 trigon, C_{2v}	1A_1	0.000	1.591	1.609
	平面三角形 trigon, D_{3h}	$^1A'_1$	0.001		
	五角锥 penta-pyramid, C_{5v}	1A_1	0.210		
	三棱柱 tripysm, C_{2v}	1A_1	0.600		
	平行四边形, Parallelogram, C_{2h}	3B_u	1.070		
	六元环 hexagonal ring, D_{6h}	$^5A_{1g}$	1.530		

1.3 四体势

我们定义 V_4 及更高项 E_{high} 组成:

$$E_{\text{high}} = E_b(\text{Cu}_n) - V_2(\text{Cu}_n) - V_3(\text{Cu}_n).$$

$E_b(\text{Cu}_n)$ 是簇结合能. 四体项的基本形式与两体及

三体类似, 同样由两项构成.

$$V_4 = \sum_{i < j < k < l}^n [A_4 \exp(\gamma_4 \sum_{i < j} r_{ij}) + C_{12} [f(ijkl) \cdot D(ijkl) + f(ikjl) D(ikjl) + f(iljk) D(iljk)]]$$

其中

$f(ijkl) = (r_{ij}r_{jk}r_{kl}r_{li})^{-3} [1 + (3\cos\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k\cos\theta_l)^3]$
 $D(ijkl) = D_3(r_{ij})D_3(r_{jk})D_3(r_{kl})D_3(r_{li})D_3(r_{ij})$ 与
 三体势的阻尼函数相同.

拟合后得到参数为 $A_4 = -0.598$ (eV), $\gamma_4 = 0.102$ (\AA^{-1}), $C_{12} = 53021.29$ (a. u. \AA^{12}), $\mu_3 = 15.81$, $\beta_3 = 1.537$.

2 全局优化

大致可以将全局优化问题分为三大类:模拟退火、遗传算法和超曲面形变.“Basin-Hopping”算法是英国 Wales 教授在超曲面形变基础上发展而来.基本思想是应用 Monte Carlo 方法(MC)结合能量极小化,通过变换势能面有效跳出过渡态的区域搜寻相空间的全局极小.其变换能量 \tilde{E} 定义为:

$$\tilde{E}(X) = \min\{E(X)\}$$

这里的 X 表示核坐标的三维矢量, \min 表示从 X 出发进行的能量极小化过程(本文用的是 Polak-Ribiere 共轭梯度算法^[15]).显然,变换后的局域极小点的能量和相对大小都没有发生变化,这是区别于许多曲面变换方法的一个显著特点.同时体系不需再克服能垒,跳出局域极小的几率变得非常大,更容易得到全局优化的结果.本文应用多体势做全局优化计算时,每“Basin-Hopping”步进行 100 000 次 MC 步,坐标最大改变允许值和角度参数分别为 0.36 和 0.4,收敛标准和 RMS 分别为 0.1 和 0.01.

2.1 $\text{Cu}_7\sim_{10}$ 团簇

随机选取初始构型,计算获得 Cu_7 , Cu_8 , Cu_{10} 的几何构型如图 4 所示. Cu_7 的能量最低的稳定构型为五角双锥,其它亚稳态有凸多面体类 fcc ^[11] 面构型以及能量较高的六角锥构型; Cu_8 的能量最低的稳定构型为嵌套四面体,其它亚稳态有 D_{2d} 和 D_{4d} 结构,分别对应于 fcc [111] 面和 [200] 面结构以及一加帽五角双锥构型; Cu_{10} 的能量最低的稳定构型为 Cu_8 的 D_{4d} 结构加了上下两个帽,其它亚稳态依然有 fcc [111] 面结构,五角双锥三戴帽结构以及六角锥的三棱柱结构.它们显示出共同的趋势:尽可能高的配位数,符合密堆积要求;电子的 Jahn-Teller 或 Pseudo-Jahn-Teller 效应,随着原子簇个数增大,其作用逐渐降低.例如 Cu_3 结构偏离 D_{3h} 结构而呈 C_{2v} 结构, Cu_4 结构的 T_d 构型也不稳定,到 Cu_8 结构的 T_d 构型就很稳定了.

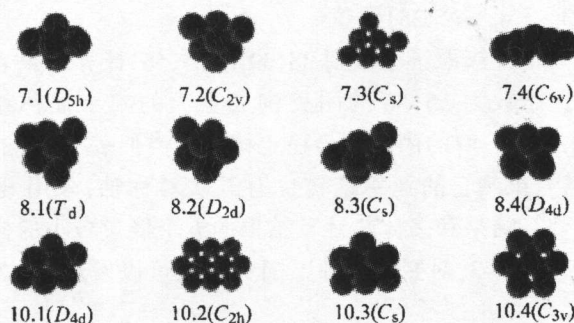


图 3 Cu_n 簇 ($n = 7, 8, 10$) 几何构型

Figure 3 Equilibrium geometry for neutral isomers Cu_n ($n = 7, 8, 10$)

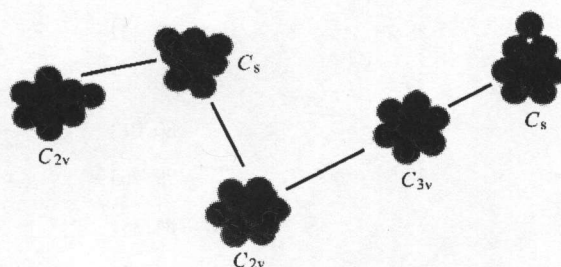


图 4 Cu_{13} 相对稳定示意图

Figure 4 The relative stable structure for Cu_{13}

2.2 $\text{Cu}_{13}\sim_{20}$ 团簇

Cu 原子簇个数增加至 13, 14, 15, 团簇明显具有幻数模型下的二十面体, 十面体, 立方体结构. 图 4, 5 为原子数为 13, 20 的簇的相对稳定结构示意图. 对于第一层结构铜 13 个原子簇的计算表明最稳定构型是完美的二十面体结构, 其它亚稳态也具有五次对称轴或理想晶面结构. 多一个原子的铜 14 的簇, 可发现它是在 13 簇的基础上演化, 依然具有五次对称轴, 只发生较小变形. 铜 20 的簇还是具有五次轴的类似情况, 在铜 13 簇的基础上加上一五角锥的构型最稳定.

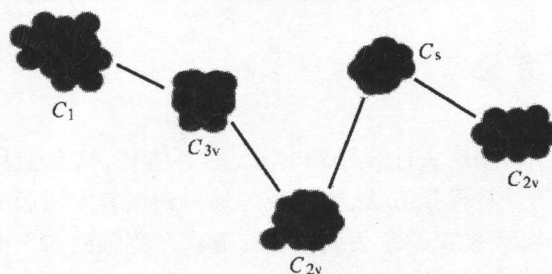


图 5 Cu_{20} 相对稳定示意图

Figure 5 The relative stable structure for Cu_{20}

2.3 Cu_n ($n > 38$) 团簇

增大簇原子个数到 38, 39 和 55, 56. 计算结果表明原子数为 55, 56 的团簇构成更大的二十面体结构, 但 39, 40 的团簇的最稳定构型更类似 *fcc* 碎片的结构, 虽然它的亚稳结构也有五次对称轴. 采用 SC 势计算结果和多体势计算结果的五个能量极小的构型列于表 3. 对照这两种不同势函数可以发现 SC 势

更接近晶态的密堆结构, 而多体势则更多反映非晶液态的密堆结构. 这也更进一步说明势函数的准确性直接影响模拟结构的好坏. 由于 SC 势是拟合晶体的物理量得到, 因而团簇结构的生长方向更倾向晶态的密堆结构, 而多体势是从头算小簇模型拟合得到, 更能说明长程无序结构的几何特性.

表 3 多体势和 Sutton-Chen 势得到 Cu_n (38 ~ 55) 五个能量极小值

Table 3 5 Low energy minima obtained by many-body potential and Sutton-Chen potential for Cu_n (38 ~ 55)

Many-body potential	E/eV	Point group	SC potential	E/eV	Point group
38-1	-80.894	C_{2v}	38-1	-88.802	O_h
38-2	-80.457	C_{3v}	38-2	-88.689	C_{5v}
38-3	-80.165	C_{5v}	38-3	-88.674	D_2
38-4	-80.012	O_h	38-4	-88.554	C_1
38-5	-79.765	C_s	38-5	-88.449	C_s
39-1	-84.381	C_{2v}	39-1	-91.450	C_{4v}
39-2	-84.225	C_{5v}	39-2	-91.378	C_{6v}
39-3	-84.206	C_{4v}	39-3	-91.245	D_2
39-4	-84.007	C_s	39-4	-91.117	C_s
39-5	-83.966	C_1	39-5	-91.095	C_1
55-1	-125.598	I_h	55-1	-134.406	I_h
55-2	-125.231	C_{2h}	55-2	-133.855	C_s
55-3	-125.194	C_s	55-3	-133.854	C_s
55-4	-125.012	C_s	55-4	-133.823	C_1
55-5	-124.876	C_1	55-5	-133.799	C_1
56-1	-130.680	C_{3v}	56-1	-135.562	C_s
56-2	-130.346	D_{3h}	56-2	-135.453	C_1
56-3	-130.325	C_{2v}	56-3	-135.409	C_s
56-4	-130.247	C_s	56-4	-135.390	C_s
56-5	-130.198	C_s	56-5	-135.355	C_1

3 结论

利用从头计算得到的 Cu 的多体势, 结合全局优化的计算模拟方法, 能够较好地得到铜较大团簇的稳定构型. 模拟结果表明了含有五次对称轴的二十面体以及类似结构是稳定结构, 能够较好描述实验中出现的‘幻数’现象. 由于考虑到 Jahn-Teller 效应, 得到的一些结构与实验相符合.

References

- 1 Balasubramanian, K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, 291, 291.
- 2 Alonso, J. A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 637.
- 3 Katakuse, I.; Ichihara, T.; Fujita, Y. *Int. J. Mass Spectrom.* **1985**, 67, 229.
- 4 de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 611.
- 5 Cheshnovsky, O. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 1785.

- 6 Cha, C. Y.; Gantefor, G.; Eberhardt, W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6308.
- 7 Wilson, N. T.; Johnston, R. L. *Eur. Phys. J. D* **2000**, *12*, 161.
- 8 Murrell, J. N.; Mottram, R. E. *Mol. Phys.* **1990**, *69*, 571.
- 9 Cox, H.; Liu, X. H.; Murrell, J. N. *Mol. Phys.* **1998**, *93*, 921.
- 10 Doye, J.; Wales, D. J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 733.
- 11 Ercolessi, F.; Andreoni, W.; Tosatti, E. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 911.
- 12 Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- 13 Massobrio, C.; Pasquarello, A.; Car, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 215.
- 14 Wales, D. J.; Miller, M. A.; Walsh, T. R. *Nature* **1998**, *394*, 758.
- 15 Warne, P. K.; Momany, F. A.; Tuttle, R. W. *Biochemistry* **1974**, *13*, 768.
- 16 *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**, A5.
- 17 Pasquarello, A.; Lassonen, K.; Car, R. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *69*, 1982.

(A0104232 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)

Thermokinetic Reduced Parameter Method for Slower Opposing Reactions

CHEN, Yong; YAN, Hua; ZHANG, Bin;
ZENG, Xian-Cheng

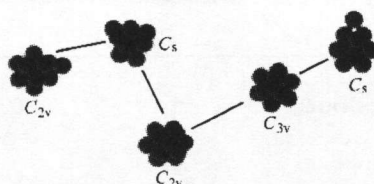
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(1), 19

The thermokinetic reduced parameter equation of opposing reaction has been derived and a novel thermokinetic research method for slower opposing reaction, the reduced parameter method, has been proposed.

Copper Cluster Structural Stability and Energetic—Calculations and Simulations

TAN, Kai; LIN, Meng-Hai; WANG, Nan-Qin;
ZHANG, Qian-Er

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(1), 24

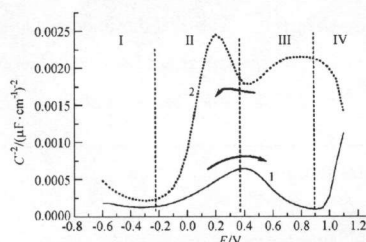


Through construct potential function with parameters fitted to *ab initio* potential energy surfaces, use a global minima “basin-hopping” algorithm to obtain minimum-energy structures of Cu clusters for $n = 13 \sim 56$.

Semiconducting Properties of Passive Film Formed on Stainless Steel by Using A. V. Passivation

ZHANG, Jun-Xi; QIAO, Yi-Nan; CAO, Chun-Nan;
ZHANG, Jian-Qing; ZHOU, Guo-Ding

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(1), 30



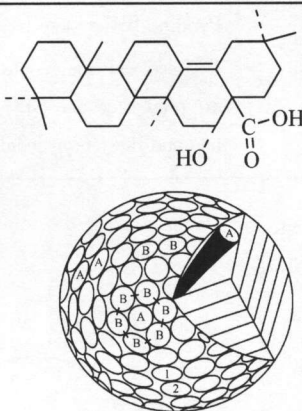
The semiconducting properties of passive film formed on 304 stainless steel in 2.5 mol/L H_2SO_4 solution by using alternating voltage (A. V.) passivation have been investigated by measuring capacitance and photoelectrochemical parameters.

Using the simple model of semiconductor rather than the multi-donor level model can explain satisfactorily the semiconducting behavior of the A. V. passive film formed on 304 stainless steel.

Study of Molecule-exchanging Energy of Surfactants in Binary Mixed Surfactant Spherical Micelles of Gleditsin Saponin in Aqueous Solutions with the Dimensional Crystal Model

WANG, Zheng-Wu; LI, Gan-Zuo; LIU, Jun-Cheng;
LIAO, Li-Ling; LOU An-Jin

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(1), 37

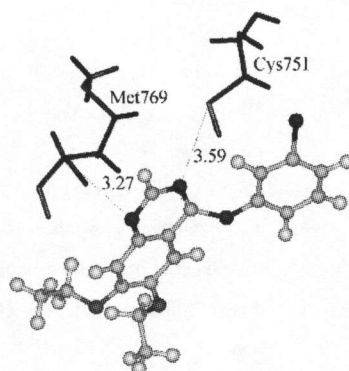


The surfactant molecule exchanging energies of spherical micelles in Gleditsin binary mixtures with AS, AES, OBS, CTAB, TX-100 and AEO-9 have been investigated with the help of the dimensional crystal model and the molecule interaction parameter of spherical micelles.

Molecular Docking Studies of the 4-Anilinoquinazoline Inhibitors with EGFR

ZHU, Li-Li; HOU, Ting-Jun; CHEN, Li-Rong;
XU, Xiao-Jie

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(1), 43



The interaction pattern between the epidermal growth factor receptor (EGFR) with a group of 4-anilinoquinazoline inhibitors has been investigated. The calculated nonbonded interactions between anilinoquinazolines and EGFR, as well as the information got from the predicted complexes, can interpret the structure-activities of the inhibitors well.